

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA

# DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Caracterização físico-química dos depósitos formados em carburadores de motores dois tempos

Autor: Natalí Harumi Brandão Takeda

Orientador: Pedro Juarez Melo

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos meus familiares que acompanharam de perto essa caminhada durante a graduação. Em especial a Federico Alberto Panizza Mironeko que apoiou incondicionalmente mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço pelo auxílio e dedicação no trabalho os caros colegas Bruno Kovara, Mariá Reis, Lourival Rech e Maria Cristina Reguly.

Um agradecimento ao meu orientador que teve a paciência e a atenção de acompanharme nesse projeto.

#### **RESUMO**

Durante o período de armazenamento de combustíveis líquidos derivados de petróleo, o mesmo pode sofrer alteração em suas propriedades, pela oxidação em presença de oxigênio e formar um resíduo sólido, chamado goma, que pode se depositar dentro do sistema do motor. Além disso, há possibilidade de formação de óxidos metálicos provenientes da corrosão ocasionada pela ação do oxigênio e do combustível sobre as superfícies metálicas do carburador. O processo corrosivo pode se acentuar quando há contato direto de materiais metálicos diferentes como ligas de aço carbono e o alumínio, presentes no corpo do carburador. Os depósitos que se formam podem obstruir os canais de escoamento e prejudicar o funcionamento dos carburadores. O estudo realizado no presente trabalho pretende contribuir para melhor entender os mecanismos de formação e analisar a composição dos depósitos que se formam em carburadores de motores dois tempos de máquinas portáteis que utilizam uma mistura com 27% de etanol na gasolina como combustível. Foram realizadas caracterizações físico-químicas dos depósitos e também a elaboração de um mapa conceitual para abordar os fatores internos e externos que podem impactar na formação desses depósitos. As análises Termogravimétricas e Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas com o objetivo de verificar a parcela de componentes inorgânicos presentes nas amostras e as análises de Microscopia eletrônica de varredura, acoplada ao EDS, foram utilizadas para avaliar os depósitos de carburadores que utilizaram a mistura gasolina óleo dois tempos e também dos formados em um carburador que operou somente com etanol hidratado. Também foram realizadas análises da composição química, através de Fluorescência de Raios-X, para verificar a composição dos resíduos presentes nas amostras. A comparação entre depósitos de equipamentos que usaram combustível com e sem o uso de aditivo para inibir a formação de goma também foi avaliada. Nas imagens em microscópio digital foi verificada a presença de pontos de corrosão no canal onde se localiza o parafuso, responsável pela regulagem da passagem de combustível em rotação alta. Na análise termogravimétrica com o DSC até 700°C, verificou-se que 30% em massa da amostra permaneceram na forma de resíduo sólido. Nas análises de EDS e de FRX o principal constituinte foi o carbono, seguido do oxigênio e a presença considerável de alumínio, entre 3% e 13% em massa. Também foram encontrados outros

elementos como cálcio e enxofre, em menores quantidades, próximas a 1%. Nos carburadores que usaram um aditivo, os depósitos formados foram maiores, o que pode ser prejudicial para o funcionamento do equipamento, pela obstrução dos canais de escoamento no interior do carburador. Em relação à corrosão, foram observados pontos com até 18 µm de profundidade na superfície do carburador.

Palavras-chave: goma, motores dois tempos, carburador, corrosão, depósitos.

#### **ABSTRACT**

During the storage period of liquid fuels derived from petroleum, it can change its properties by oxidation in the presence of oxygen and form a solid residue, called gum, that can deposit inside the engine system. In addition, there is the possibility of metal oxides formation from corrosion caused by the action of oxygen and fuel on the metal surfaces of the carburetor. The corrosive process can be accentuated when there is direct contact of different metallic materials such as carbon steel alloys and aluminum, present in the carburetor body. The formed deposits can obstruct the channels of flow and impair the operation of the carburetors. The present study intends to contribute to a better understanding of the formation mechanisms and to analyze the composition of the deposits formed in two-stroke engine carburetors of portable machines that use a blend with 27% of ethanol in gasoline as fuel. Physical and chemical characterization of the deposits was carried out and also the elaboration of a conceptual map to shows the internal and external factors that can impact the formation of these deposits. The Thermogravimetric and Differential Exploration Calorimetry analyzes were carried in order to verify the amount of inorganic components present in the samples and the Scanning Electron Microscopy analyzes, coupled to the EDS, were used to evaluate the deposits of carburetors that used the two-stroke gasoline oil mixture and also those formed in a carburetor that operated only with hydrated ethanol. Analyzes of the chemical composition were also carried out, through X-ray Fluorescence, to verify the composition of the residues present in the samples. The comparison between deposits of equipment that used fuel with and without an additive to inhibit the formation of gum was also evaluated. In the digital microscope images, the presence of corrosion points in the screw hole was verified. This screw is responsible for the regulation of the passage of fuel in high rotation. In the thermogravimetric analysis with the DSC up to 700 °C, it was found that 30% by mass of the sample remained as solid residue. In the EDS and FRX analyzes the main constituent was carbon, followed by oxygen and the considerable presence of aluminum, between 3% and 13% by mass. Other elements such as calcium and sulfur were also found in smaller quantities, close to 1%. In the carburetors that used an additive, the deposits formed were larger, which could be detrimental to the operation of the equipment by obstructing the flow channels inside

the carburetor. Regarding corrosion, points up to 18  $\mu m$  deep were observed on the surface of the carburetor.

**Key-words:** gum, two stroke engines, carburetor, corrosion, deposits.

# **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Conjunto cilindro - pistão de motor dois tempos e seus componentes	14
Figura 2 – Esquema de pulverização do combustível no tubo Venturi do carburador	16
Figura 3 - Parafuso H: Liberação de combustível em alta rotação ae baixa rotação	
(b)	17
Figura 4 - Amostras depósitos da peneira dos carburadores para análise TGA-DSC	,
21	
Figura 5 – Imagem comparativa do tamanho do parafuso H	23
Figura 6 - Imagem do corte orifício do parafuro H	24
Figura 7 – DSC - TGA da amostras com E27	26
Figura 8 –DSC - TGA da amostra 25	27
Figura 9 – Principais elementos encontrados análises MEV/EDS	28
Figura 10 – Elementos abaixo de 1% em massa análises MEV / EDS	28
Figura 11- Resultados análise MEV / EDS amostra 25	30
Figura 12 – Imagem de MEV do depósito da amostra 25	30
Figura 13 - Principais elementos analisados por EDS / MEV 2	31
Figura 14 – Análise de EDS amostra 6.p	31
Figura 15 - Imagem ampliada do depósito do carburador 22	32
Figura 16 - Imagem ampliada do depósito carburador, 6 após TGA-DSC	32
Figura 17 – Corte carburador 6 furo parafuso H	33
Figura 18 - Imagem 3D microscópio digital da superfície do furo do parafuso H	33
Figura 19 – Vista superior do furo dos carburadores 19 sem aditivo ( a e 17 com	
aditivo (b)	34
Figura 20 – Vista do parafuso H dos carburadores 19 sem aditivo (a) e 17 com	
aditivo (b)	34
Figura 21 – Figura 22 - Valores médios dos pontos analisados nas amostras de	
Fluorescência de Raio X3	55

# **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Locais de retirada de amostra para TGA-DSC	.21
Quadro 2 – Locais de retirada de amostras dos carburadores para análise MEV1	.22
Quadro 3 – Locais de retirada de amostras dos carburadores para análise MEV2.	.23
Quadro 4 - Amostras de parafusos para teste do efeito do aditivo em Microscópio	
digital	.24

ı	IST	ΓΔ	D	F	T	۱R	FI	LAS
_		_	ப	_				<b>—</b>

Tabela 1 – Elementos presentes no óleo	ois tempos29
--	--------------

# **LISTA DE SIGLAS**

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raio X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica

# SUMÁRIO

2 REVISÃO BRIBLIOGRÁFICA	14
2.1 MOTORES DOIS TEMPOS	14
2.1.2 Carburadores	15
2.2 GOMA E COMBUSTÍVEL	17
2.4 CORROSÃO	18
3 METODOLOGIA	20
3.1.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial	20
3.1.1 Microscopia	21
3.1.1.1 Experimento 1	22
3.1.1.2 Experimento 2	22
3.1.1.3 Experimento 3	23
3.1.5 Fluores cência de Raios -X	25
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	25
4.1 ANÁLISES TÉRMICAS	25
4.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA ACOPLADA AO EDS	27
4.4 ANÁLISE FLUORESCÊNCIA DE RAIO X	35
CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	36
REFERÊNCIAS	38
APÊNDICE A – TABELAS E GRÁFICOS DE RESULTADOS	40
APÊNDICE B – MAPA CONCEITUAL FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS	46
ANEXO A – RESULTADOS FLUORECÊNCIA DE RAIOS-X	47

## 1 INTRODUÇÃO

Os motores de combustão interna foram projetados para funcionar com gasolina, mas com o passar dos anos ocorreu à necessidade de adição de etanol para controle da octanagem e redução das emissões atmosféricas.

O Brasil é o país com maior teor de álcool na gasolina, segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2017). A utilização de biocombustíveis em misturas com a gasolina ou seu uso direto como combustível é uma tendência seguida no Brasil, Estados Unidos, Argentina e outros países. Essa tendência é verificada desde 2014, quando sessenta países já utilizavam a mistura de biocombustíveis aos combustíveis fósseis de forma obrigatória (Única, 2014). Este contexto mostra a grande importância de estudar a relação das novas misturas com os motores à combustão.

Os combustíveis quando armazenados por longos períodos sofrem o processo de oxidação dos hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina, em presença de oxigênio. Essa reação tem como produto uma espécie de verniz que é chamado de "goma" e que pode se depositar no interior nos condutos por onde circula o combustível. Existe a possibilidade que os depósitos encontrados em carburadores sejam constituídos principalmente pela goma petroquímica e pelos óxidos provenientes da corrosão do corpo do carburador em contato com o combustível.

Alguns estudos existentes relacionam a aceleração da formação de goma com a presença de etanol na gasolina e ainda outros que associam a corrosão de materiais metálicos e suas ligas em contato com combustíveis que contém etanol em sua composição. O entendimento da formação e a composição dos depósitos possibilitará fazer melhorias no projeto dos equipamentos para melhorar o seu funcionamento e aumentar a eficiência dos motores de combustão interna.

Neste trabalho foram realizadas análises dos depósitos formados em carburadores de motores dois tempos que utilizaram gasolina com 27% de etanol anidro. Foram realizadas caracterizações físico-químicas dos depósitos utilizando a técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Análises Térmicas e de Fluorescência de Raios-X. Também foram analisados os depósitos presentes em um carburador que operou somente com etanol hidratado, para fins de comparação.

Foi elaborado um mapa conceitual, Apêndice B, que ilustra o processo de utilização dos equipamentos pelos usuários, abordando os fatores internos e externos que poderiam impactar na formação dos depósitos encontrados nos carburadores. Essas informações são importantes para conhecer melhor o problema e auxiliar na compreensão da origem dos elementos encontrados nas análises e na caracterização dos depósitos.

Para avaliação da parcela inorgânica das amostras foi utilizada a análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial para avaliar composição dos depósitos formados e determinar a proporção de goma e dos compostos inorgânicos. O valor médio encontrado para os compostos inorgânicos foi de 30% em massa de material analisado.

Pelas análises de EDS e FRX, o alumínio foi encontrado em concentrações que variavam de 3% à 13% em massa nos depósitos, indicando que pode ter ocorrido dissolução do material do corpo dos carburadores que são fabricados em liga de alumínio. Isso indica que pode estar ocorrendo reações do combustível com o material base do carburador para formar óxidos de alumínio resultantes de processo corrosivo.

Dentre os demais elementos presentes destaca-se a presença de enxofre e cálcio nos depósitos de todos os carburadores que utilizaram mistura E27 e óleo dois tempos. O enxofre pode ser oriundo dos compostos sulfurados presentes na gasolina e o cálcio pode ter sua origem na composição do óleo dois tempos, que utiliza carbonato de cálcio em sua composição como agente alcalinizante.

Outro aspecto observado foi o início da presença de processo corrosivo, que através do uso de microscópio digital com ferramenta de mapeamento 3D no corte do furo do parafuso H, verificou-se pontos de dissolução do metal base.

O uso de aditivos e a sua influência na formação de depósitos e no funcionamento do motor é um tema abordado em diversos estudos. Esses produtos tem ação antioxidante e visam inibir o envelhecimento da gasolina e também inibir a oxidação de metais no combate à corrosão (Lacey, 2013). Neste trabalho foi realizada a análise comparativa da interação de um aditivo com os depósitos, e para isto foi utilizado o microscópio digital. Verificou-se no presente estudo, que nos carburadores que utilizaram aditivo misturado ao combustível a superfície metálicas tinha aspecto mais limpo, porém os depósitos se aglomeraram em blocos maiores e isto pode aumentar o risco de obstrução dos canais internos do equipamento.

#### 2 REVISÃO BRIBLIOGRÁFICA

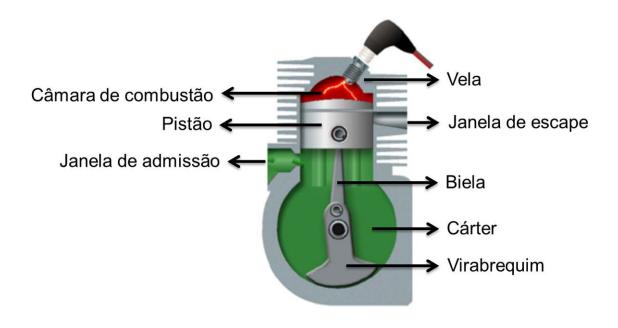
Nesta seção serão apresentadas em uma breve revisão bibliográfica e algumas definições gerais de motores dois tempos e carburadores. Também abordado o tema dos combustíveis utilizados no Brasil, do processo de formação de goma e da corrosão de partes metálicas do motor em contato com o combustível.

#### 2.1 MOTORES DOIS TEMPOS

Os motores de combustão interna convertem energia química em energia mecânica (potência utilizável). Os motores dois tempo são motores do ciclo de Otto que utilizam a mistura gasolina óleo dois tempos como combustível e, por isto, são econômicos no consumo de combustível e desenvolvem ótima potência.

Na Figura 1 é mostrado o corte em um cilindro, onde se visualiza a parte interna do motor dois tempos - e também são indicados os demais componentes do motor.

Figura 1 – Conjunto cilindro - pistão de motor dois tempos e seus componentes.



Fonte: Elaborada pelo autor

Um ciclo de trabalho de um motor dois tempos se desenvolve em um giro completo do virabrequim e segue as seguintes fases:

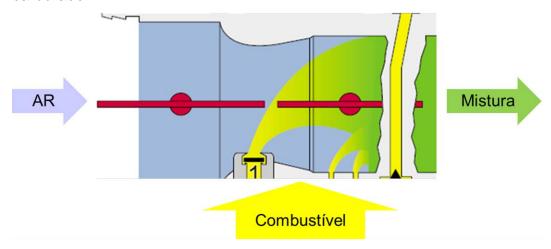
- 1. Admissão do combustível no cárter;
- 2. Pré-compressão do cárter;
- 3. Expansão da mistura para o cilindro;
- 4. Compressão;
- 5. Combustão;
- 6. Escape dos gases;

Os motores dois tempos ainda são muito utilizados, especialmente em veículos e equipamentos de menor porte, como em motocicletas, karts e em máquinas portáteis para diversas aplicações. Equipamentos como roçadeiras, cortadores de grama, sopradores, podadores de cerca viva, motosserras, entre outros utilizam este tipo de motor.

#### 2.1.2 Carburadores

A principal função dos carburadores é a formação da mistura ar-combustível ótima no interior da câmara de combustão, mesmo operando em condições adversas, com diferentes condições ambientais (temperatura, umidade e pressão) onde a maquina estiver sendo utilizada, mantendo o funcionamento adequado em todos os modos de operação (partida, lenta, aceleração e carga), e, isto se consegue através da pulverização e evaporação do combustível que alimento o motor, com é mostrado na figura 2.

Figura 2 – Esquema de pulverização do combustível no tubo Venturi do carburador



Fonte: Elaborada pelo autor

No carburador o combustível é aspirado devido ao efeito Venturi, onde o ar entra no carburador e encontra uma constrição de área na seção central, devido ao princípio de Bernoulli há um aumento da velocidade neste ponto, o combustível é arrastado pelo ar conforme a Figura 2. Quando o fluído, mistura ar-combustível, volta a encontrar a seção de área maior a velocidade é reduzida novamente e ocorre a pulverização do combustível.

Quando todo combustível se combina com o oxigênio disponível na câmara de combustão (a combustão é completa), a mistura está quimicamente balanceada (mistura estequiométrica), o que ocorre com aproximadamente 1 kg de combustível para 14 kg de ar. Os motores dois tempos que utilizam componentes fabricados como o alumínio geralmente trabalham com mais combustível do que o necessário com o objetivo de manter temperatura controlada.

Para casos com combustível em excesso, ocorre a diminuição da temperatura da combustão e da potência, no entanto, melhora a refrigeração e a lubrificação do sistema de combustão. Um ponto negativo a ser destacado é que utilizando um excesso de combustível pode ocorrer aumento das emissões de gases para a atmosfera.

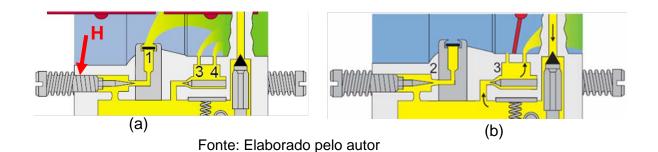
Por outro lado, com menor quantidades de combustível na mistura, o ar não pode ser completamente aproveitado, e com isto ocorre uma perda de potência, e a elevação da temperatura por falta de refrigeração das paredes do motor, em casos extremos pode fundir.

Outro parâmetro importante é a quantidade de ar admitido para mistura, que é controlada pela borboleta que se localiza no Venturi ou no próprio filtro de ar. Os filtros, com o uso, ficam sujos e quando não são trocados com regularidade podem impactar no desempenho dos motores por restringir a passagem ar para o motor.

No carburador, a quantidade de combustível que é vaporizada está relacionada ao movimento do acelerador que está ligada a borboleta que restringe ou libera a exposição dos injetores no Venturi. Para cada rotação, utiliza-se um parafuso que regula a quantidade de combustível que é alimentada pelos injetores.

A rotação alta é utilizada na maior parte do tempo de uso das máquinas portáteis, e o parafuso H é o componente responsável pelo ajuste ótimo de combustível em rotação alta, pois ele está ligado aos canais que levam o combustível ao injetor principal. A Figura 3 mostra esse mecanismo

Figura 3 – Parafuso H: Liberação de combustível em alta rotação (a) e baixa rotação(b).



#### 2.2 COMBUSTÍVEL E GOMA

No Brasil as características desejáveis no combustível são regidas e determinadas pela ANP. O combustível que pode ser comercializado leva hoje em sua composição obrigatória 27% de etanol anidro adicionado à gasolina.

A gasolina é obtida a partir do refino do petróleo, ela é uma mistura complexa de diversos hidrocarbonetos saturados e insaturados. Estes últimos quando oxidam formar um depósito conhecido como goma. Isso ocorre ao longo do tempo de armazenamento dos combustíveis em presença do ar e do calor, podendo acelerar esse processo de formação quando há contaminações de metais. (Galvão, 2005)

Ademais, a presença de metais na gasolina pode alterar suas características físico-químicas, causando problemas como desgaste prematuro do sistema de

injeção, peças internas do veículo e também participar do processo corrosivo atuando como íon dissolvido. (Teixeira et al, 2003)

Segundo Souza et al (2005) a goma tende a depositar-se nas superfícies metálicas internas do motor, podendo causar danos ao equipamento e afetando a sua eficiência, desempenho e durabilidade. A deposição pode ocorrer desde o tanque de combustível do equipamento até a câmara de combustão. No carburador especialmente, estes depósitos se acumulam em grande quantidade. Isso impacta na mistura ar combustível e levando à uma queima deficiente. Pontos de alta concentração de depósitos são encontrados nos locais onde o fluxo de combustível é restrito, ou seja, tem baixa velocidade. (Gonçalo, 2004)

A formação de goma e seu impacto podem ser divididos em duas etapas: na primeira a ação do ar e do calor faz com que a gasolina sofra reações de oxidação e polimerização formando a goma, que permanece em solução; a segunda etapa é caracterizada pela precipitação deste material resinoso que com o aquecimento pode se converter em uma espécie de verniz que ao esfriar endurece. (Wächter, 2015)

O teor de goma é um dos parâmetros mais importantes para avaliar a qualidade da gasolina. A quantidade de goma máxima permitida na gasolina comercializada é de 5 mg/100 mL de acordo com a Resolução Nº 40 de 2013 da ANP.

#### 2.4 CORROSÃO

Para ligas de alumínio, a corrosão pode ter lugar como uma reação direta do metal com álcool. O efeito de água sobre o aumento da taxa de corrosão de diferentes materiais foi principalmente atribuída ao aumento da condutividade do eletrólito. (Beaver, 2005). A absorção da umidade do ambiente, pelo etanol se higroscópico, pode elevar a agressividade do meio.

Yoo et al (2011) traz uma informação diferente em relação a água, dizendo que ela pode melhorar a resistência corrosão do alumínio pela formação de um óxido hidratado que cria uma camada protetora. Reforça ainda que através de experimentos o alumínio e o etanol anidro portaram-se como fundamentalmente incompatíveis.

Em síntese, a literatura existente demonstra que combustíveis de etanolgasolina podem levar a problemas de corrosão para os materiais metálicos.

A movimentação relativa metal/meio, minimiza a corrosão. Comportamento esse, típico de materiais passiváveis. Isto é, a movimentação realimenta a superfície do metal com oxigênio, favorecendo a manutenção da camada passiva.

Além dos metais do próprio sistema do motor, existe a possibilidade de contaminação no combustível com metais dissolvidos oriundos, por exemplo, do processo de armazenamento nos tanques das refinarias, distribuidoras e postos e também no próprio transporte pelas *pipe lines* que podem já estar corroídas e trazem metais para o combustível.

Outro potencial catalizador de corrosão se encontrado em sua forma ativa é o enxofre. A presença de enxofre na gasolina tanto para De acordo com a resolução nº40 de 2013 da ANP as quantidades máximas de enxofre permitidas no combustível são de 50 mg/kg.

#### 3 METODOLOGIA

Foram analisados os depósitos formados em 25 carburadores, que operaram em diferentes condições. Os carburadores escolhidos operaram em várias condições reais, por diferentes períodos de tempo e vários usuários. Somente um dos carburadores analisado operou com etanol hidratado. Todos os demais carburadores utilizaram a mistura de óleo dois tempos com a Gasolina C (gasolina e etanol anidro), que é o combustível padrão comercializado no Brasil. Em relação à origem dos carburadores utilizados, existem quatro possibilidades de procedência:

- teste de campo: a máquina é utilizada em ambientes externos (fazendas, campos, jardins, florestas, etc.) onde se objetiva a maior proximidade com as condições de uso dos clientes;
- teste de bancada: a máquina opera dentro do laboratório e são analisados parâmetros de comportamento como, por exemplo, a relação ar combustível;
- 3. mercado: amostras recebidas de clientes;
- teste de armazenamento: Liga-se a máquina a cada semana e analisase o funcionamento. Entre cada teste a máquina é armazenada com combustível, normalmente ao ar livre exposta às condições ambientes;

As Tabelas e ilustrações complementares das análises encontram-se no Apêndice A.

#### 3.1.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial

Foram analisadas cinco amostras retiradas de carburadores, conforme mostrado no Quadro 1. O material para ser analisado foi retirado dos depósitos encontrados no lado da peneira e tampa. As amostras foram colocadas diretamente no porta amostra do Analisador termogravimétrico (TGA/DSC simultâneos) do fabricante TA Instruments-Waters Modelo SDT Q600.

O equipamento foi programado para a realização das análises, utilizando os seguintes parâmetros:

- 1. faixa de temperatura de 25 a 700°C.
- 2. taxa de aquecimento de 10°C/min.
- 3. atmosfera utilizada foi ar sintético à vazão 100 ml/min.

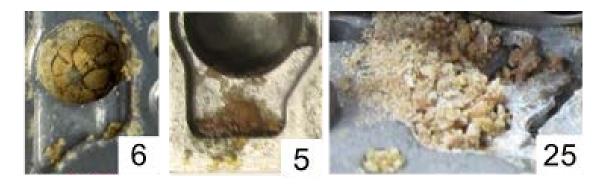
Quadro 1 – Locais de retirada de amostra para TGA-DSC

Amostra	Região de origem
1	Lado peneira Carburador 1
4	Lado peneira Carburador 4
5	Lado peneira Carburador 5
6	Lado peneira Carburador 6
25	Depósito carburador 100% etanol

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 5 mostra as fotografias dos depósitos retirados das peneiras dos carburadores. Após a análise térmica realizada na termobalança, o restante da amostra número 6 foi recolhida e renomeada como amostra 6.p, para ser analisada no EDS e MEV.

Figura 4 – Fotografia das amostras de depósitos da peneira dos carburadores para análise TGA-DSC.



Fonte: Registrada pelo autor

#### 3.1.1 Microscopia

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) associado à Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para realizar análises semi quantitativas dos depósitos e gerar as imagens. O funcionamento do MEV baseia-se num feixe de elétrons faz uma varredura da amostra revelando informações da topografia e, quando acoplado ao EDS, também traz informações qualitativas da composição química elementar do material da superfície.

Outra análise superficial foi realizado com um Microscópio Automático Digital para obter imagens coloridas de alta resolução em 3D dos componentes internos

do carburador para visualizar a formação de depósitos e possíveis pontos de corrosão.

#### 3.1.1.1 Experimento 1

Na primeira análise de EDS foram separados sete carburadores dos quais foram coletados os depósitos acumulados em de diferentes partes da estrutura conforme mostrado no quadro 2.

Os resíduos foram removidos com auxílio de espátula plástica e então colocados em *stubs* de alumínio com fita aderente de carbono e imediatamente analisados no equipamento Carl Zeiss SMT Ltd modelo EVO MA 15.

Quadro 2 – Locais de retirada de amostras de carburadores para análise MEV / EDS 1

Amostra	Região de origem
1.a	Peneira Carburador 1
1.b	Câmara da bomba de combustível carburador 1
1.c	Lado câmara da membrana reguladora 1
2.a	Peneira Carburador 2
2.b	Câmara da bomba de combustível 2
3	Tampa fechamento carburador 3
25	Depósitos carburador utilizando etanol hidratado

Fonte: Elaborado pelo autor

Foram analisados por EDS utilizando uma aumento de 50 vezes e selecionando, em média, 13 pontos da superfície para verificar a composição química aproximada dos componentes superficiais.

#### 3.1.1.2 Experimento 2

No segundo experimento de microscopia foram analisados os depósitos de três carburadores e o pó remanescente após TGA-DSC, a amostra 6.p. A análise foi realizada com uma aproximação de 150 vezes para análise semi quantitativa desses depósitos. Foi utilizada uma aproximação maior que a do primeiro experimento visando obter imagens com melhor definição, do material analisado.

Em cada uma das amostras descritas no quadro 3, selecionou-se três regiões diferente e em cada região 3 pontos, totalizando 9 espectros por amostra.

Os depósitos também foram colocados nos *stubs* como no experimento 1, porém dessa vez as amostras foram colocadas em uma estufa durante 3 horas a 40°C e posteriormente metalizadas para se obter melhores imagens e eliminar o excesso de compostos voláteis orgânicos presenta nas amostras. Para estas análises foi utilizado um MEV Carl Zeiss modelo EVO LS 15.

Quadro 3 – Locais de retirada de amostras dos carburadores para análise MEV / EDS 2

Amostra	Região de origem
22	Lado peneira Carburador 22
23.a	Lado peneira Carburador 23
23.b	Lado câmara da membrana reguladora Carburador 23
24	Lado peneira Carburador 24
6.p	Amostra 6 resultante após TGA-DSC

Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.1.1.3 Experimento 3

A superfície dos parafusos H e os depósitos encontrados neles bem como o furo onde ele fica no interior do carburador, foram avaliados. Para isso retirou-se cuidadosamente os parafusos do carburador e colocou-se imediatamente em porta amostras para evitar contaminações.

Figura 1 – Imagem fotográfica comparativa do tamanho do parafuso H



Fonte: registrado pelo autor

Os parafusos H são os componentes dos carburadores responsáveis pela regulagem da passagem de combustível em rotação alta. Na Figura 7 visualiza-se o tamanho do parafuso H em comparação a uma moeda de um Real e na Figura 8, o corte do corpo do carburador, passando pelo furo onde fica localizado o parafuso H. como pode se ver, as áreas de escoamento do combustível são muito restritas e por isso qualquer depósito que se forme nessa região ou que se acumule nas proximidades pode ocasionar o entupimento dos canais e consequentemente falha do equipamento.

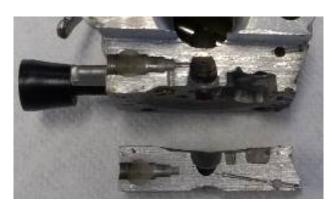


Figura 6 - Imagem do corte do orifício e do parafuro H.

Fonte: registrado pelo autor

Este corte ao longo do furo do parafuso foi feito em cada carburador analisado no experimento 3 para visualizar superfície interna. Os parafusos e os cortes do orifício foram dispostos diretamente para a avaliação com Microscópio Digital Carl Zeiss SMT Ltd Modelo Smart Zoom 5, para gerar as imagens 3D deste experimento.

A partir das imagens, pode-se visualmente deduzir que o uso do aditivo alterou o aspecto dos depósitos dos carburadores que ficaram 9 semanas em teste de armazenamento. A Figura 9 mostra os dos parafusos analisados.

Quadro 4 - Amostras de parafusos para teste do efeito do aditivo em Microscópio digital.

Amostra	Observações
17	Parafuso H e corte corpo carburador 17 com aditivo
18	Parafuso H carburador 18 com aditivo
19	Parafuso H e corte corpo carburador 19 sem aditivo
6.h	Parafuso H e corte corpo carburador 6

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a preparação das amostras analisadas no MEV os parafusos foram fixados em uma base utilizada no equipamento, na posição vertical, e foram colocadas em estufa por aproximadamente 12 horas à 40°C.

#### 3.1.5 Fluores cência de Raios -X

Para as análises de FRX é necessária uma quantidade de amostra maior do que os depósitos encontrados em cada um dos carburadores. Por isso foram misturados os depósitos removidos de três carburadores diferentes para compor a primeira amostra e seis para compor a segunda.

A primeira amostra, FRX 1, foi coletada dos depósitos dos carburadores 7, 8 e 9 que tivera como origem os testes de campo. Para compor a segunda amostra, FRX2, foram utilizados os depósitos coletados nos carburadores 10, 11, 12, 13, 14 e 6 todos de origem no mercado.

As amostras foram disponibilizadas em porta amostra próprio do equipamento com 8 mm de diâmetro da base, e posteriormente analisadas.

#### 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 4.1 ANÁLISES TÉRMICAS

Os resultados das análises térmicas tiveram um comportamento similar para as quatro amostras de carburadores utilizando E27 e óleo dois tempos, como podem ser visualizadas na Figura 7.

Para a amostra 5, verifica-se que a perda de massa inicial foi mais acentuada, bem como a massa final menor. Isso ocorreu, provavelmente, pelo fato desta amostra apresentar um aspecto molhado devido a presença de combustível não evaporado e que ainda se encontrava misturado ao depósito, como mostra a Figura 2, onde a parcela remanescente da amostra situava-se em torno de 6,5%, após o aquecimento até 700°C, e a uma taxa de 10°C/min.

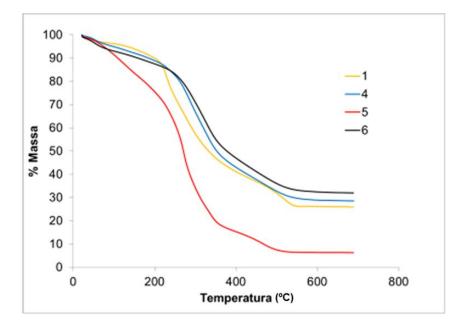


Figura 7 – DSC - TGA da amostras com E27.

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a amostra 5, verifica-se que a perda de massa inicial foi mais acentuada, bem como a massa final menor. Isso ocorreu, provavelmente, pelo fato desta amostra apresentar um aspecto molhado devido a presença de combustível não evaporado e que ainda se encontrava misturado ao depósito, como mostra a Figura 2, onde a parcela remanescente da amostra situava-se em torno de 6,5%, após o aquecimento até 700°C, e a uma taxa de 10°C/min.

As quantidades finais para as demais amostras foram de 25% a 30%, e neste caso as amostras eram de depósitos secos (1, 4 e 6). Considerando que tenha ocorrido a degradação da parcela orgânica das amostras durante o aquecimento até 700°C, e posterior a esta temperatura permaneceu somente a parte inorgânica. Os resíduos sólidos remanescentes após o aquecimento a 700°C são muito elevados para ser atribuídos somente às impurezas presentes nos combustíveis.

A amostra 25, que operou com etanol hidratado, teve um comportamento bem diferente, reafirmando os dados vistos no EDS / MEV, onde a quantidade de alumínio e de carbono é praticamente igual, sendo que a parte inorgânica, após aquecimento a até 700°C e a massa final ficou em torno de 51%. Essa grande porção inorgânica é provavelmente proveniente dos óxidos resultantes da corrosão do corpo do carburador.

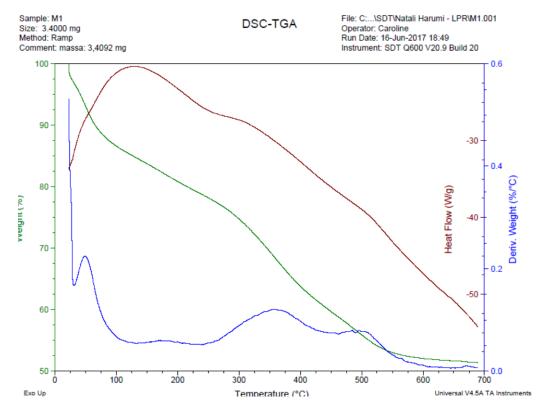


Figura 8 – DSC - TGA da amostra 25.

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA ACOPLADA AO EDS

Em todas as amostras analisadas por MEV / EDS, os resultados que são semi-quantitativos, verificou-se a presença de carbono, oxigênio e alumínio e são os principais constituintes dos depósitos. As percentagens mássicas médias foram de aproximadamente 68%, 27% e 4,5% respectivamente. Outros elementos presentes em menor quantidade, em torno de 0,5%, foi o cálcio, o enxofre e o zinco.

A presença do carbono está associada ao combustível, mas principalmente a presença de goma, pois as amostras que foram secas em estufa e posteriormente analisadas permaneceram com elevados teores de carbono. O alumínio, que é o material predominante do corpo do carburador, a sua presença nas análises pode ser atribui à dissolução do material do corpo do carburador, pelo processo de corrosão, formando óxido de alumínio, como mostra a Figura 9. Os dados mostrados no gráfico foram obtidos através da média de 13 pontos analisados em EDS para cada amostra.

100 90 80 ■ 1.a ■1.b Percentagem Mássica 70 60 ■2.b 50 **■**3 40 30 20 10 С ΑI

Figura 9 – Principais elementos encontrados nas análises EDS/MEV.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nos demais elementos encontrados, destacam-se o enxofre e cálcio, que aparecem em pequenas quantidades, e estão presentes em todas as amostras provenientes dos carburadores que utilizaram mistura gasolina brasileira com óleo dois tempos, como mostra a figura 10.

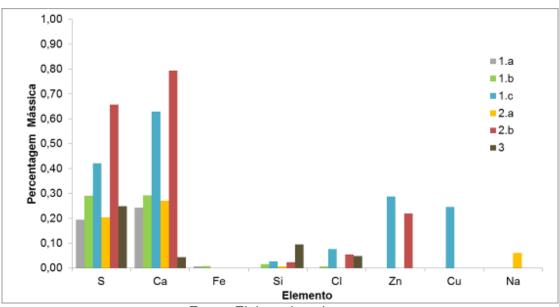


Figura 10 - Elementos abaixo de 1% em massa análises MEV / EDS

Fonte: Elaborada pelo autor

No Brasil, o teor máximo de enxofre na gasolina C é, atualmente, de 50mg/kg. A presença do enxofre, mesmo em pequenas quantidades, pode ocasionar o ataca dos materiais metálicos, promovendo a corrosão, quando em presença de umidade.

Tabela 1 – Elementos presentes no óleo dois tempos

Elemento	%Mássica
Ca	0,031 - 0,04%
Zn	Máximo 0,003%
CI	~40ppm
Si	~10ppm

Fonte: Elaborada pelo autor

A presença de cálcio foi um resultado inesperado, pois em princípio ele não deveria estar presente nem no combustível e nem no material de construção dos carburadores. Porém, verificou-se que na composição do óleo dois tempos o carbonato de cálcio é utilizado como agente alcalinizante, sendo esta a sua provável origem. Através dos fabricantes de óleos dois tempo confirmou-se que o cálcio pode estar presente na composição do óleo em até 0,04% em massa, como é mostrado na Tabela 1.

O zinco e cobre encontrados na análise da amostra 1.c., que foi coletada no lado da câmara da membrana reguladora, podem estar associados a dissolução do material base, que neste local é uma liga de latão. Sendo que o cobre pode ser fortemente atacado pelo enxofre, além de ser possível catalizador para a formação de goma.

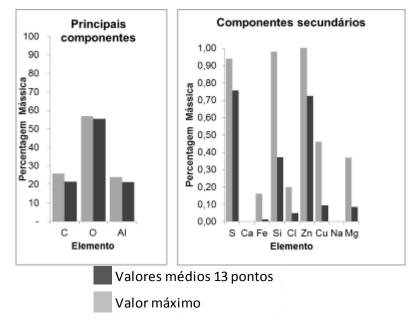


Figura 11- Resultados análise MEV / EDS amostra 25

Fonte: Elaborada pelo autor

A amostra 25 apresentou um comportamento bem diferente das demais, como se verifica na figura 11. Isso condiz, em princípio, com o fato de que utilizou etanol hidratado como combustível e os materiais constituintes do corpo do carburador são de uma liga de alumínio com outros metais.

A quantidade de alumínio é praticamente equivalente à quantidade de carbono, e verificou-se que a parcela inorgânica dos óxidos (principalmente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é bastante significante.

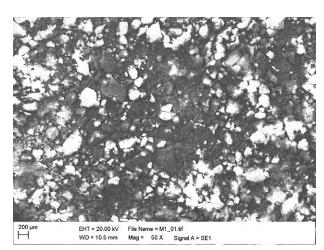


Figura 12 – Imagem de MEV do depósito da amostra 25

Fonte: Elaborada pelo autor

O resultado dos depósitos no experimento 2, mostrado na figura 13, manteve proporções de carbono, oxigênio e alumínio muito próximas das encontradas na análise MEV / EDS1.

100 90 80 80 70 23.a 23.b 24 Emerito

Figura 13 - Principais elementos analisados por EDS / MEV 2

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a amostra 6.p, após TGA, como era esperado, reduziu-se a quantidade de carbono para menos de 15% na média dos 9 pontos. Sendo que em 3 pontos não foi detectado este elemento.

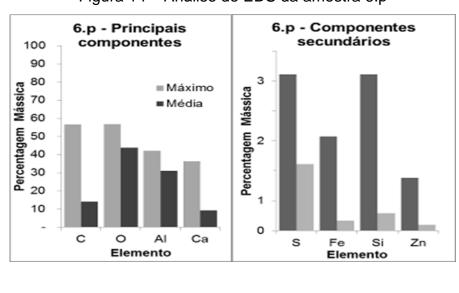


Figura 14 - Análise de EDS da amostra 6.p

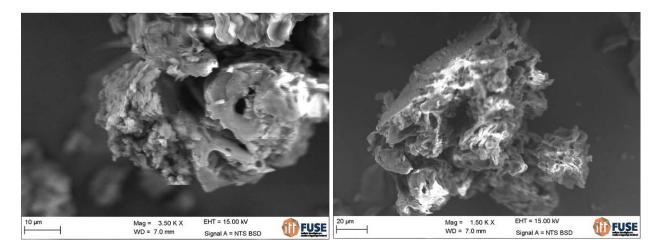
Fonte: Elaborado pelo autor

Valor máximo

Valores médios 9 pontos

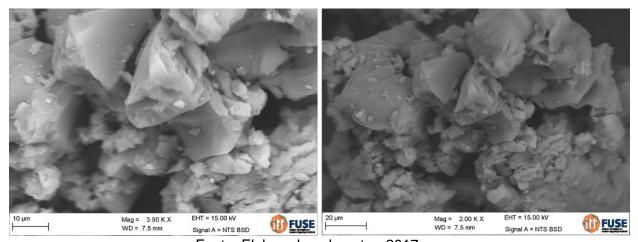
Nas figuras 15 e 16, foram utilizadas ampliações de 1500 à 3500 vezes para comparar a amostra do carburador 22 com à 6.p pós, análises térmicas. Verifica-se que há diferença na superfície das amostras, onde os pontos mais claros na amostra 22 são gerados pela interação do feixe de luz com o material com baixa condutividade e que pode ser associada a compostos orgânicos.

Figura 15 - Imagem ampliada do depósito do carburador 22



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Figura 16 - Imagem ampliada do depósito carburador, 6 após TGA-DSC

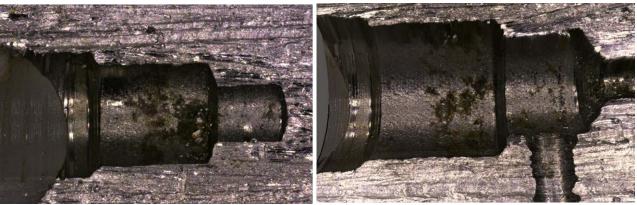


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

No experimento três obtiveram-se imagens de alta resolução em 3D dos depósitos.

O carburador número 6 tinha maior quantidade de depósitos que os demais do teste de armazenamento. Bem como foi quem apresentou pontos com desgaste na superfície interna dos furos, como mostra a Figura 17. Essa diferença é provavelmente devido ao tempo de uso menor dos carburadores do teste de armazenamento, nove semanas, em relação ao de mercado que foi de aproximadamente 28 semanas. Também pode haver outros fatores externos como a qualidade do combustível usado.

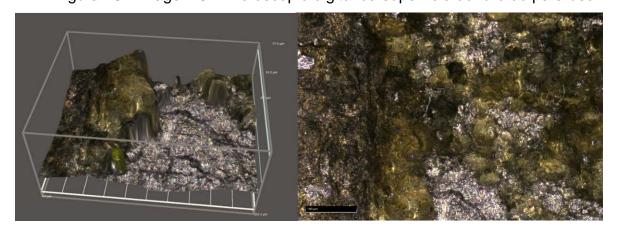
Figura 17 – Corte carburador 6 furos e parafuso H



Fonte: Elaborado pelo autor

Para verificar se as diferenças superficiais foram ocasionadas por possível corrosão ou decorrentes de irregularidades no processo deusinagem, fez-se o perfil 3D das regiões com depressões, pontos mais escuros figura 18 e também de superfície apenas usinada.

Figura 18 - Imagem 3D microscópio digital da superfície do furo do parafuso H



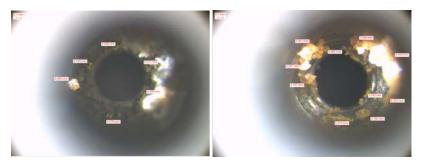
Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de diferença de altura encontrados foram de 6,5 µm para as superfícies usinadas e de 24,6 µm para a região com depósitos e reentrâncias. Esta diferença nos valores pode estar associada a dissolução localizada na superfície, indicando que pode ter ocorrido corrosão nestas áreas. A ocorrência de depósitos

pode causar zonas de estagnação do combustível em contato com a superfície metálica onde há possibilidade de agravar a corrosão sob depósito.

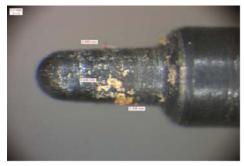
Nas análises do efeito do aditivo nos depósitos, foi realizada a comparação entre a amostra 17 e 19 que rodaram com e sem aditivo. Nas Figuras de 20 à 23 são mostrados as diferenças no aspecto dos depósitos em diferentes partes dos carburadores. As imagens foram realizadas por microscópio Digital. Pode-se observar que a superfície do parafuso que utilizou aditivo encontra-se mais limpa, porém o depósito formado se une em um aglomerado maior. A menor aderência do depósito ao corpo do carburador pode vir a ser positivo em relação à corrosão, mas como os canais são muito estreitos a presença de um depósito maior como o do parafuso 18, mostrado na Figura 23, pode ser suficiente para causar obstrução e impedir o funcionamento do equipamento.

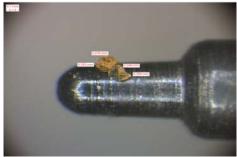
Figura 19 – Vista superior do furo dos carburadores 19 sem aditivo (a) e 17 com aditivo (b)



Fonte: Registrado pelo autor

Figura 20 – Vista do parafuso H dos carburadores 19 sem aditivo (a) e 17 com aditivo (b)





Fonte: Registrado pelo autor

A comparação entre a amostra 17 e 19 que rodaram com e sem aditivo, respectivamente, pode-se observar que a superfície do parafuso que utilizou aditivo

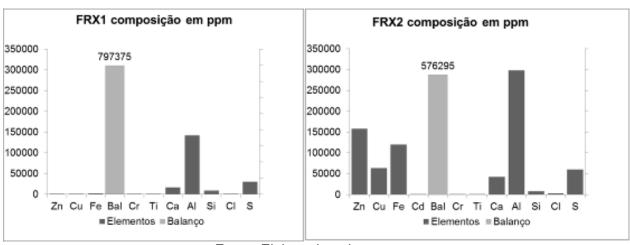
encontra-se mais limpa, porém com depósito de maior granulometria. A menor aderência aparente do depósito ao corpo do carburador pode vir a ser positivo em relação à corrosão, mas como os canais de escoamento são muito estreitos a presença de um depósito maior, como o do parafuso 18, pode ser suficiente para causar obstrução.

#### 4.4 ANÁLISE FLUORESCÊNCIA DE RAIO X

Nas de Fluorescência houve variação nos resultados entre os três pontos analisados. O fato de ter utilizado a mistura de três depósitos de diferentes carburadores, pois as quantidades de amostras não eram insuficientes, pode ter influenciado no resultado. Porém verifica-se que os elementos predominantemente foram os mesmos encontrados nas outras análises, como mostra a Figura 22.

As quantidades que representam as parcelas de carbono e oxigênio, são maiores na amostra 1 do que na 2. Isso pode ser decorrente do fato de que os carburadores que compuseram a amostra 1 continham depósitos mais novos e, provavelmente, com presença de combustível não evaporado.

Figura 21 - Valores médios dos pontos analisados nas amostras de Fluorescência de Raio X



Fonte: Elaborado pelo autor

#### CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho verificou-se que a porção de matéria inorgânica nos depósitos é significativa, de 25 a 30% de massa, após as análises de TGA. Nas análises dos depósitos remanescentes por EDS/MEV verificou-se que a composição das amostras continha quantidades consideráveis de óxidos metálicos.

As análises semi quantitativas dos experimentos 1 e 2, através de FRX os elementos predominantes são carbono, oxigênio e alumínio para os carburador que operam com a mistura óleo dois tempos e a gasolina brasileira com 27% de etanol. Já o carburador que operou com etanol hidratado teve a quantidade de alumínio aproximadamente igual a de carbono, mostrando que os depósitos são predominantemente óxidos de alumínio.

O cálcio foi detectado na maioria dos depósitos, tendo sua origem mais provável na composição do óleo dois tempos por estar presente nestes óleos na forma de CaCO<sub>3</sub> e tem como função de ser um agente alcalizante.

Pelas imagens do corte do furo do parafuso H observou-se presença de cavidades na superfície com profundidade superior aos desníveis da usinagem, tendo como indício mais provável o processo de corrosão localizada.

Em relação ao uso de aditivos verificou-se que ele tem uma interação com os depósitos que e formam, mas ainda não é possível afirmar se é positiva ou não. Nos carburadores que utilizaram combustíveis aditivados verificou-se que a superfície fica mais limpa, porém os depósitos se aglomeraram em blocos maiores. Isso pode aumentar o risco de obstrução dos canais de escoamento internos do equipamento.

A formação dos depósitos bem como a sua composição deve ser melhor entendida através da realização de mais experimentos, pois além de complexa pode ser depende de diversos fatores internos (materiais de construção do carburador, geometria e tipo de escoamento no interior do carburador) e externos (qualidade do combustível, tempo e condições de armazenamento do combustível e o óleo dois tempos, condições de armazenamento do equipamento, frequência do uso, etc).

Para trabalhos futuros sugere-se um estudo mais profundo da corrosão e interação dos materiais do carburados entre si e com o combustível. A realização de testes onde o carburador e o parafuso H, que são construídos com materiais diferentes, podem ser colocados em meios que simulam a composição do

combustível, para avaliar o comportamento eletroquímico dos componentes ou o surgimento do processo corrosivo. Fazer análises com maior precisão quantitativa e quantitativa dos resíduos que formam os depósitos.

Fazer uma análise estatística dos fatores que influencia a formação dos depósitos, isso poderia ser feito simulando a condição de trabalho de forma acelerada em uma bancada de teste, isolando-se fatores externos e analisando a resposta do carburador e os depósitos formados.

.

### REFERÊNCIAS

- ACKERMANN, L.,. Gum formation in cracked gasolines polymerization of cyclopentadiene. Period. Polytech. Chem.Eng. p.13, 29–39, 1969.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução RE nº 30, de 29 de junho de 2015. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 143, 27 jul. 2011. Seção 1, p. 62. Disponível em: <a href="http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina">http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina</a>>. Acesso em: 28 mar. 2017.
- BEAVER, B., Gao, L., Burgess-Clifford, C., Sobkowiak, M.. On the mechanisms of formation of thermal oxidative deposits injet fuels. Are unified mechanisms possible for both storage and thermal oxidative deposit formation for middle distillatefuels? **Energy Fuels** 19, 1574–1579, 2005.
- BLUM, Rodrigo W. Serviços MEV e EDS, 2017. Disponível em: <a href="http://unisinos.br/itt/ittfuse/servicos/microscopia-eletronica-de-varredura">http://unisinos.br/itt/ittfuse/servicos/microscopia-eletronica-de-varredura</a>. Acesso em 07 jul. 2017.
- CABELLO, G.; DAVOGLIO, R. A.; PEREIRA, E. C. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 794, p. 36-42, 2017.
- CARVALHO, L et al. IV Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2014, Campinas; BRASIL, Influência da ação múltipla dos metais Fe, Ni e Cu e, gasolina comercias, na formação de goma utilizando planejamento fatorial. Bahia, Brasil, ABPG, 2007. Disponível em: <a href="http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\_4\_4\_0415-1.pdf">http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\_4\_4\_0415-1.pdf</a> >. Acesso em 06 jun. 2017.
- ETANOL 60 países já adotam mistura obrigatória de biocombustíveis aos combustíveis fósseis. São Paulo, 2014. Disponível em: <a href="http://unica.com.br/noticia/27251092920325965467/60-paises-ja-adotam-mistura-obrigatoria-de-biocombustiveis-aos-combustiveis-fosseis/">http://unica.com.br/noticia/27251092920325965467/60-paises-ja-adotam-mistura-obrigatoria-de-biocombustiveis-aos-combustiveis-fosseis/</a>>. Acesso em 05 jun. 2017.
- FARINA, C.A. and Grassini, U. **S**tress Corrosion Cracking in Non-Aqueous Media, **Electrochimica Acta**, v. 32, p 977–980, 1987.
- GALVÃO, L. et al. III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Bahia; BRASIL, A influência do aditivo surfactante na caracterização físico-química da goma oriunda da gasolina nacional. Bahia, Brasil, ABPG, 2007. Disponível em: <a href="http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0586\_05.pdf">http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0586\_05.pdf</a>>. Acesso em 06 jun. 2017.
- KANE, R.D. at al. Stress Corrosion Cracking in Fuel Ethanol: A Recently Recognized Phenomenon, **Corrosion.**, v. 44(12), p 50–55 N., 2004.

- LACEY, J. S. The effects of advanced fuels and addtives on homogeneous charge compression ignition combustion and deposit formation. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Mechanical Engineering) in The University of Michigan, 2013.
- MALDONADO, J.G. and Sridhar, N., SCC of Carbon Steel in Fuel Ethanol Service: Effect of Corrosion Potential and Ethanol, **Corrosion**, Paper No. 07574, 2007.
- NEWMAN, R.C. Review and Hypothesis for the Stress Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Alcohols, **Corrosion**, v. 64(11), p. 819-823, 2008.
- NOVA gasolina reduzirá emissão de enxofre, Brasil 2017. <a href="http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2014/01/nova-gasolina-reduzira-emissao-de-enxofre-em-94">http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2014/01/nova-gasolina-reduzira-emissao-de-enxofre-em-94</a> Acesso em 25 jun. 2017.
- PRADELLE, Florian, et al. Modeling of Unwashed and Washed Gum Content in Brazilian Gasoline–Ethanol Blends during Prolonged Storage: Application of a Doehlert Matrix. **Energy & Fuels** v. 30(8) p. 6381–6394, 2016.
- SOUZA, J. et al. III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Bahia; BRASIL,. Bahia, Brasil, ABPG, 2005. **Aplicação da análise de variância para avaliação da influência da presença de metais na formação de goma em gasolinas automotivas.** Disponível em:
- <a href="http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0586\_05.pdf">http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0586\_05.pdf</a>>. Acesso em 06 jun. 2017.
- SRIDHAR,N; Price, K.; Buckingham; Dante, J. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol, **Corrosion**, v.62(8), p 687–702,2006.
- TEIXEIRA, L. S. G; Leão, E. S.; Dantas, A.F.; Pinheiro, H. L. C.; Costa, A. C. S.; de Andrade, J. B. Determination of formaldehyde in Brazilian alcohol fuels by flow-injection solid phase spectrophotometry. **Talanta**, v. 64, p. 711–715, 2004.
- Teixeira, L.S., Souza, J.C., dos Santos, H.C., Pontes, L.A., Guimarães, P.R., Sobrinho, E.V., Vianna, R.F., 2007. The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline. **Fuel Process**. Technol. 88,73–76.
- THERMO Fisher Scientific. United States, 2017. Disponível em: <a href="https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/10131166">https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/10131166</a>. Acesso em 22 jun. 2017.
- WÄCHTER, Harald Fradera. **Avaliação da corrosividade de Misturas de Gasolina e Álcool combustível**. 21 f. Trabalho de Diplomação Engenharia Mecânica UFRGS, Porto Alegre 2015.
- YOO YH; Park IJ; Kim JG; Kwak DH; Ji WS. Corrosion characteristics of aluminumalloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels. **Fuel** v.90, p.1208–14, 2011.

## APÊNDICE A – TABELAS E GRÁFICOS DE RESULTADOS

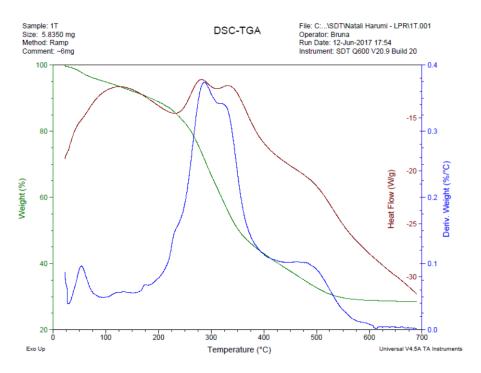
# ANÁLISE MEV EXPERIMENTO 1

Tabela 1 – Resultados análise MEV 1

Amostra	Elemento	С	0	Al	S	Ca	Fe	Si	CI	Zn	Cu	Na	Mg
1.a	Máximo	70,48	30,56	6,07	0,47	0,68	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mínimo	62,61	27,18	1,93	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	67,54	28,77	3,24	0,19	0,24	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	S	2,50	1,15	1,22	0,10	0,14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1.b	Máximo	71,05	29,65	12,46	0,46	0,51	0,10	0,13	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mínimo	56,80	25,24	3,45	0,15	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	65,16	27,79	6,45	0,29	0,29	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	S	3,50	1,18	2,46	0,09	0,12	0,03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	Máximo	79,84	23,24	2,74	0,76	1,68	0,00	0,12	0,10	0,65	0,50	0,07	0,00
1.c	Mínimo	74,82	16,28	0,94	0,17	0,18	0,00	0,00	0,07	0,18	0,15	0,06	0,00
1.0	$\overline{\mathbf{X}}$	76,78	20,09	1,58	0,42	0,63	0,00	0,03	0,08	0,29	0,25	0,00	0,00
	S	1,92	2,50	0,58	0,17	0,47	0,00	0,05	0,02	0,15	0,10	0,00	0,00
2.a	Máximo	67,29	43,28	7,50	0,47	0,74	0,00	0,07	0,00	0,18	0,00	0,14	0,00
	Mínimo	51,76	29,27	0,51	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	58,85	36,97	3,59	0,20	0,27	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
	S	5,12	4,77	2,74	0,16	0,22	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00
	Máximo	87,03	24,13	6,40	0,98	1,55	0,00	0,09	0,17	0,38	0,00	0,16	0,00
2.b	Mínimo	68,22	10,37	1,88	0,28	0,40	0,00	0,00	0,07	0,04	0,00	0,00	0,00
2.0	$\overline{\mathbf{X}}$	71,73	21,90	4,59	0,66	0,79	0,00	0,02	0,05	0,22	0,00	0,00	0,00
	S	4,76	3,61	1,21	0,21	0,32	0,00	0,04	0,06	0,09	0,00	0,00	0,00
3	Máximo	70,59	28,90	11,10	0,36	0,14	0,00	0,25	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mínimo	59,36	22,98								0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	67,44	24,94	7,19	0,25	0,04	0,00	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	S	2,95	1,68	2,04	0,07	0,06	0,00	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
25	Máximo	25,76	56,96	23,90									0,37
	Mínimo	17,92	53,99	17,99							0,24	•	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	21,42	55,34	21,15	0,76	0,00	0,01	0,37	0,05	0,72	0,09	0,00	0,08
	S	2,59	0,99	1,66	0,12	0,00	0,04	0,29	0,07	0,38	0,15	0,00	0,14

## ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL

Figura 2 - Amostra carburador 4 TGA e DSC



Fonte: Elaborado pelo autor Figura 3 – Amostra carburador 5 TGA e DSC

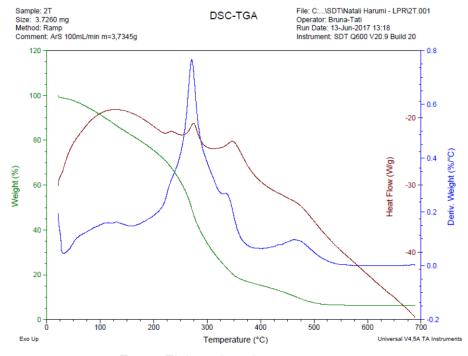
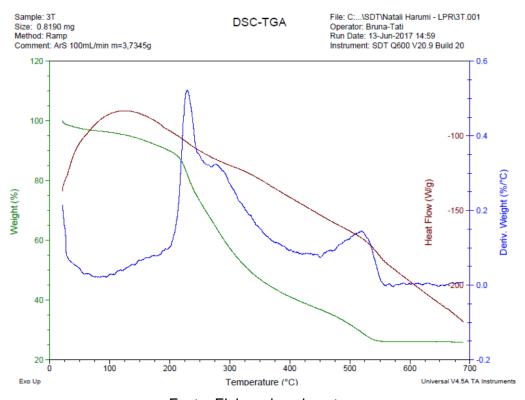
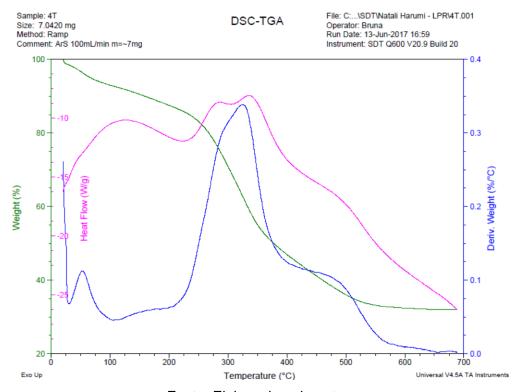


Figura 4 - Amostra carburador 1 TGA e DSC



Fonte: Elaborado pelo autor Figura 5 – Amostra carburador 6 TGA e DSC



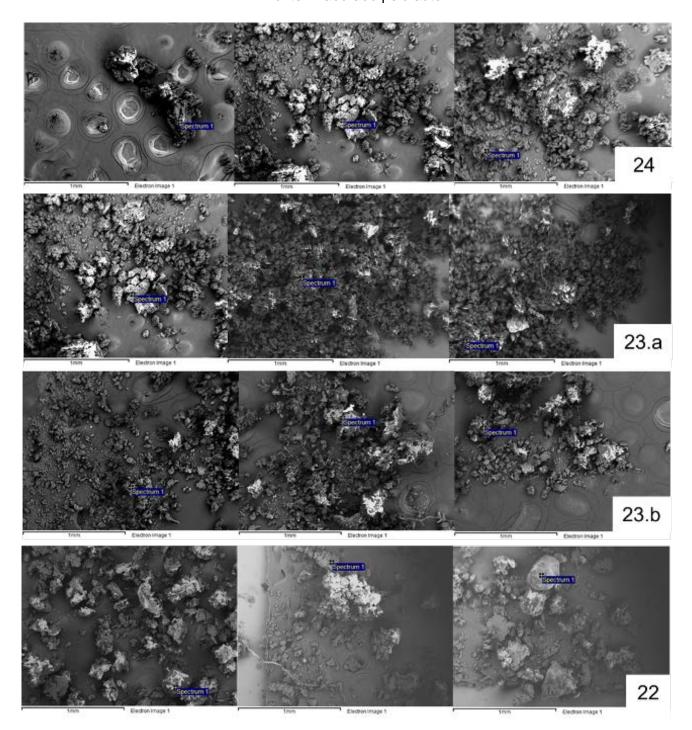
## ANÁLISE MEV EXPERIMENTO 2

Tabela 2 – Resultados análise MEV 2

Amostra	Elemento	С	0	Al	S	Ca	Fe	Si	CI	Zn	Na	Mg
22	Máximo	73,78	49,88	28,07	3,72	24,05	0,83	14,97	0,25	0,40	0,00	0,55
	Mínimo	24,74	9,80	7,67	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	54,94	24,76	13,11	0,81	4,36	0,09	1,66	0,03	0,07	0,00	0,06
	S	14,10	12,69	6,26	1,30	7,62	0,28	4,99	0,08	0,15	0,00	0,18
23.a	Máximo	91,74	19,20	5,97	1,33	0,00	0,00	0,44	0,12	0,00	0,00	0,00
	Mínimo	73,50	6,95	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{X}$	85,43	11,00	3,02	0,49	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00
	S	5,61	3,62	1,85	0,51	0,00	0,00	0,15	0,04	0,00	0,00	0,00
23.b	Máximo	83,10	46,15	17,64	0,40	13,45	0,00	0,14	26,40	1,62	1,78	0,00
	Mínimo	37,07	11,55	3,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,56	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	57,62	26,84	11,00	0,11	2,17	0,00	0,03	6,48	1,12	0,86	0,00
	S	14,31	10,72	4,65	0,17	4,30	0,00	0,06	8,61	0,36	0,56	0,00
24	Máximo	82,92	23,69	23,29	1,40	0,55	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mínimo	65,11	10,05	3,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{\mathbf{X}}$	74,17	14,40	10,71	0,63	0,12	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	S	6,90	4,49	5,56	0,52	0,21	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
6.p	Máximo	56,71	56,89	42,18	2,61	36,25	1,57	2,61	0,00	0,88	0,00	0,00
	Mínimo	0,00	1,06	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\overline{X}$	14,01	43,90	31,11	1,11	9,30	0,17	0,29	0,00	0,10	0,00	0,00
	S	18,58	18,43	15,61		13,79	0,52	0,87	0,00	0,29	0,00	0,00

Figura 7 - Imagens análise MEV 2

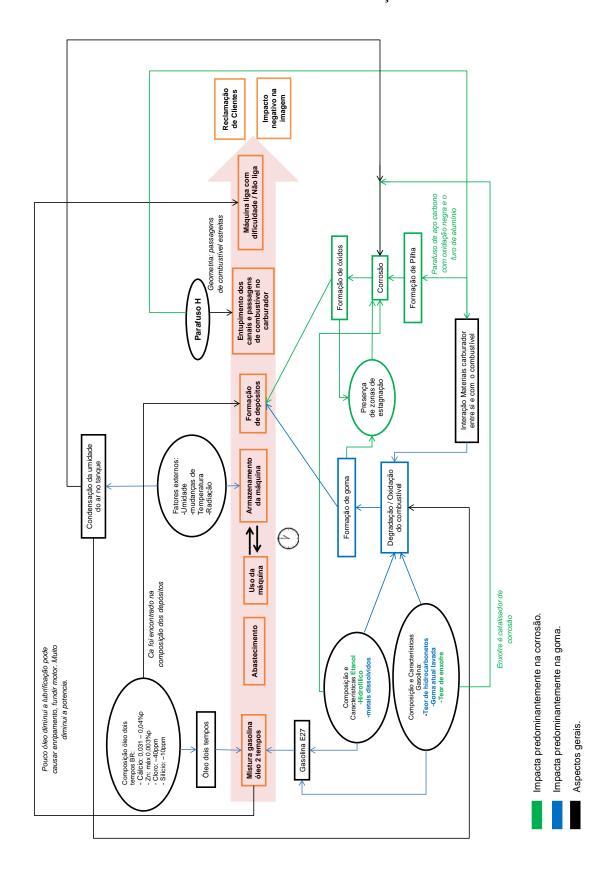
Fonte: Elaborado pelo autor



Tital purior in the second pur

Figura 9 – Medição Perfil 3D superfície furo parafuso carburador 6

## APÊNDICE B – MAPA CONCEITUAL FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS



### ANEXO A - RESULTADOS FLUORECÊNCIA DE RAIOS-X

Figura 1 - Resultados amostra FRX1 Fluorescência de Raios-X



Thermo Fisher Scientific 900 Middlesex Turnpike Billerica, MA 01821

### Certificate of Verification

### XL3t-89512

 Reading No
 3961

 Mode
 TestAll Geo

 Time
 2017-06-09 12:40

 Duration
 81.78

 Units
 ppm

 Sigma Value
 2

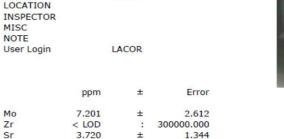
 Sequence
 Final

 Flags
 8mm

 SAMPLE
 stihl 1

 LOCATION
 INSPECTOR

 MISC
 MISC



MO	7.201	-	2.012
Zr	< LOD	:	300000.000
Sr	3.720	±	1.344
U	< LOD	:	300000.000
Rb	< LOD	:	300000.000
Th	< LOD	:	300000.000
Pb	< LOD	:	300000.000
Au	< LOD	:	300000.000
Se	< LOD	:	300000.000
As	< LOD	;	300000.000
Hg	< LOD	:	300000.000
Zn	303.435	±	25.983
W	473.749	±	95.067
Cu	309.265	±	34.959
Ni	< LOD	:	300000.000
Co	< LOD	:	300000.000
Fe	996.893	±	107.755
Mn	< LOD	:	300000.000
Ba	< LOD	9	82.200
Sb	< LOD	:	30.972
Sn	< LOD	:	26.725
Cd	15.824	±	9.277
Pd	< LOD	:	7.508
Ag	10.539	±	5.435
Bal	917404.563	±	846.187
Nb	7.187	±	2.279
Bi	< LOD	:	5.458
Re	< LOD	:	1.500
Ta	< LOD	:	1.500
Hf	< LOD	:	1.500
Cr	122.089	±	36.303
V	< LOD	:	50.881
Ti	208.194	±	53.006
Ca	6744.998	±	476.217
K	< LOD	:	339.367
Al	56547.176	±	2527.867
P	< LOD	:	461.278
Si	3903.859	±	665.545
CI	225.288	±	124.628
S	12715.963	±	396.736
Mg	< LOD	:	8112.667



Fonte: LACOR, 2017

Figura 2 – Resultados amostra FRX2 Fluorescência de Raios-X



Thermo Fisher Scientific 900 Middlesex Turnpike Billerica, MA 01821

### Certificate of Verification

### XL3t-89512

Reading No Mode Time Duration Units Sigma Value Sequence Flags SAMPLE LOCATION INSPECTOR MISC NOTE User Login

Ti

Ca

Al

P

Si

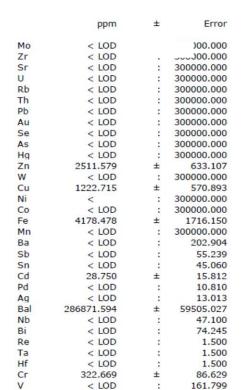
CI

S

Mg

3973 TestAll Geo 2017-06-20 12:04 83.14 ppm Final 8mm stihl mkt 1

LACOR



1166.176

< LOD

< LOD

< LOD

69317.156

503834.656

12597.776

94851.383

5349.998



Fonte: LACOR, 2017

178.520

635.469

5830.856

51523.000

1048.818

1613.462

6864.883

23168.834

524,213

±

±